VISIT…

LANZAROTE

Caliente.COM

ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ В АПРОТОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Дж. БАТЛЕР

ADVANCES IN ELECTROCHEMISTRY AND ELECTROCHEMICAL ENGINEERING, VOL. 7
1970, PP. 77—175

I. ВВЕДЕНИЕ

А. Цель обзора

Электроды сравнения — важная составная часть экспериментальной техники, используемой для исследования кинетики и термодинамики электродных реакций; они находят применение во многих электроаналитических методах. Несмотря на это, литература, специально посвященная их разработке и исследованию, весьма ограничена. Для электрохимиков источником информации в большинстве случаев являются либо устные сообщения, либо краткие пояснения в методических частях статей по другим вопросам. В 1961 г. под редакцией Айвса и Янца [193] вышла специальная монография по теории и практическому применению электродов сравнения. В этой книге впервые был обобщен обширный разрозненный материал, что позволило значительно сократить количество «белых пятен» в исследуемой области. Книга содержит главу, написанную Хиллзом [188], которая посвящена электродам сравнения в неводных растворах и охватывает работы, опубликованные до 1960 г. Настоящий обзор основан главным образом на литературе, опубликованной с 1960 по 1968 г. и относящейся исключительно к апротонным органическим растворителям.

Поскольку границы класса соединений, охватываемого термином «апротонные растворители», несколько размыты, лучше сразу отметить, что в настоящем обзоре основное внимание уделено наиболее интенсивно используемым и широко применяемым растворителям: ацетонитрилу, диметилсульфоксиду (ДМСО), пропиленкарбонату и диметилформамиду (ДМФ). Все эти растворители обладают высокими (>30) диэлектрическими постоянными, слабыми кислотными и основными свойствами и высокой устойчивостью по отношению к окислительно-восстановительным превращениям. Таким образом, эти растворители способны умеренно растворять ионные соли (которые хорошо диссоциируются в растворе) вплоть до образования высококонцентрированных растворов и дают возможность осуществлять электрохимические реакции в широкой области потенциалов без разложения самого растворителя.

Электрохимические исследования с использованием этого класса растворителей чрезвычайно расширились в последние годы и обусловлены проявленным к ним интересом со стороны двух относительно независимых областей электрохимии. Во-первых, желание проводить электрохимические анализы материалов, нестабильных или нерастворимых в воде, или веществ, легко изменяющих свои комплексообразующие свойства, вызвало повышенный интерес со стороны исследователей, работающих в области полярографии и потенциометрии. Большинство этих работ опубликовано и доступно. Во-вторых, начиная приблизительно с 1961 г. появился все возрастающий интерес к источникам тока, обладающим высокой удельной мощностью и работающим в широкой области температур, как выше, так и ниже комнатной. В таких источниках тока используются литиевые аноды и органические электролиты. Только малая часть этих работ опубликована в журналах, большинство существует в виде отчетов, которые, хотя и не являются закрытыми материалами, легко доступны лишь для организаций, работающих в этой области по правительственным заказам и получающих соответствующие материалы сразу после их появления.

Поиск необходимой литературы затруднен вследствие того, что многие статьи закодированы под соответствующими индексами растворенных частиц или исследованных реакций и очень редко — под индексом самого растворителя. В результате этого некоторые указания на источники материалов, охваченных в данном обзоре, могут представлять определенный интерес. Ссылки на работы, собранные обычным путем на протяжении нескольких лет исследования, дополнены ссылками, обнаруженными при просмотре электрохимических и термодинамических разделов журнала «Chemical Abstracts», и ссылками, найденными по индексам соответствующих растворителей и фамилий авторов, работающих в этой области. В отдельности ни один из этих методов поиска не обеспечивает исчерпывающей библиографии, однако в совокупности они позволяют составить более полную картину. К указанным выше источникам добавлялась особенно исчерпывающая библиография правительственных отчетов США по органическим химическим источникам тока за период с 1961 г. (со времени заключения контрактов в этой области) до начала 1968 г.

Подходящий электрод сравнения должен удовлетворять одному или нескольким из следующих требований: 1) потенциал должен быть стабильным во времени, 2) после выключения поляризации потенциал должен возвращаться к первоначальному значению, 3) зависимость потенциала от концентрации определенных частиц в электролите должна подчиняться уравнению

Нернста и 4) в случае электродов второго рода твердая фаза не должна заметно растворяться в электролите.

В первом приближении можно принять, что потенциалы многих металлических электродов в различных электролитах относительно стабильны. Здесь в основном будут рассматриваться те электроды, равновесные потенциалы которых определяются известными и хорошо изученными реакциями; не рассматриваются электроды из донной ртути, простых платиновых проволочек, серебряных проволочек, погруженных в растворы, не содержащие галогенидов, а также различные электроды, покрытые окислом (сурьма, молибден и т. д.), потенциалы которых частично зависят от pH и которые применяются в качестве индикаторных электродов при титровании.

В литературе имеется немало сведений об электродах со стабильными потенциалами, однако лишь в относительно немногих работах проверялось, сохраняется ли такая стабильность в условиях поляризации. Если при измерениях используют высокоомный вольтметр, электрометр или pH-метр, то методические вопросы не требуют серьезного обсуждения. Обратимость при микрополяризации свидетельствует о том, что электродный потенциал определяется быстрой, вполне определенной реакцией или системой сопряженных реакций и не связан с наличием случайных примесей, концентрация которых может меняться во времени или при замене одной порции раствора другой.

Особое внимание уделяется обратимым электродам, т. е. электродам, потенциал которых меняется в соответствии с уравнением Нернста при изменении концентрации определенных частиц в растворе. Это связано с возможностью использования таких электродов для определения термодинамических характеристик и с тем, что протекающие на их поверхности реакции обычно просты и хорошо известны. Если для водных систем накоплен обширный материал по растворимости и равновесиям при комплексообразовании [404], то для неводных систем соответствующих данных несравнимо меньше. Это означает, что для поиска подходящих «термодинамических» электродов второго рода в первую очередь необходимо исследовать явления растворимости и комплексообразования в указанных средах. Сольватация в апротонных электролитах часто является некоторым равновесием между координацией с катионами и образованием водородных связей с анионами, причем как растворимость, так и стабильность комплексов может существенно меняться при переходе от одного растворителя к другому. Довольно сложно найти соль, катион которой образует обратимую пару с соответствующим материалом электрода и которая в то же время сравнительно плохо растворима в растворах, содержащих избыток анионов. Поведение проверенных временем водных систем, основанных на

использовании солей одновалентной ртути и серебра, показывает, что в большинстве случаев они, мягко говоря, недостаточно удовлетворительны. Здесь будут рассмотрены некоторые данные по растворимости и комплексообразованию, однако исследования в этой области находятся в зачаточном состоянии.

Поскольку удовлетворительно работающих электродов второго рода очень мало, большинство потенциометрических измерений проводилось с использованием цепей с солевыми мостами. Безусловно, даже так называемые цепи без диффузионных потенциалов, как, например,



$$Pt/H_2 \text{ (газ)}/H^+Cl^-/AgCl \text{ (нас.)}/Ag$$

и



$$Ag/AgCl \text{ (нас.)}/M^+Cl^-/Hg_2Cl_2 \text{ (нас.)}/Hg,$$

в действительности включают переход между электролитом, насыщенным AgCl, и электролитом, насыщенным H_2 или Hg_2Cl_2. Однако при большом избытке ионов M^+ и Cl^- вклад диффузионного потенциала в суммарный потенциал цепи пренебрежимо мал. Таким способом можно уменьшить вклад диффузионного потенциала в результате потенциометрических измерений, используя «затопляющий» электролит, концентрация которого будет одинаковой во всех отделениях электродной системы. Обычно для этой цели используют перхлораты щелочных металлов или тетраалкиламмония, так как они хорошо растворяются во многих апротонных растворителях, а восстановление катиона или окисление аниона не мешает протеканию большинства электродных процессов.

Хотя водные растворители частично, а протонные растворители полностью исключены из данного обзора, все же эпизодически будет упоминаться водный каломельный электрод, так как он наиболее широко применяется в качестве электрода сравнения при исследовании апротонных растворителей. В этом случае диффузионный потенциал на границе между водным и неводным растворами приобретает даже более важное значение, чем собственно электродный процесс. Поскольку проблема шкалы относительных потенциалов в различных растворителях недавно была рассмотрена весьма подробно Штреловым [424], а соответствующая проблема pH-шкалы — Бейтсом [29], здесь этим аспектам электродных потенциалов не будет уделяться много внимания.

Учитывая, что надежность результатов электрохимических исследований часто определяется степенью чистоты растворителя, автор отводит определенное место обсуждению методов анализа и очистки апротонных растворителей. Для однозначного изучения систем электродов сравнения требуются чистые растворители. Кроме того, отсутствие систематических данных по

методам анализа и очистки неводных сред в значительной степени обусловливает наличие «белых пятен» и трудность поиска необходимых сведений в литературе, в которой лишь эпизодически встречаются ссылки на проблемы электрода сравнения. По этим причинам методы очистки и анализа являются естественным приложением к обзору по электродам сравнения и включены в настоящий обзор.

Б. Свойства некоторых важнейших растворителей

Для электрохимических исследований важны следующие семь растворителей: ацетонитрил, пропиленкарбонат, 4-бутиролактон, диметилсульфоксид (ДМСО), формамид, N-метилформамид и N,N-диметилформамид (ДМФ). Структуры и ряд физических свойств этих растворителей даны в табл. 1.

Максимальная проводимость электролитов, приготовленных на основе указанных растворителей, зависит от диэлектрической постоянной и вязкости последних. Высокая диэлектрическая постоянная облегчает сольватацию ионов и увеличивает растворимость солей; низкая вязкость придает растворенным ионам большую подвижность, благодаря чему возрастает проводимость. Эти два свойства обычно склонны компенсировать друг друга; пропиленкарбонат и формамид, имеющие высокие диэлектрические постоянные, обладают также и высокой вязкостью; ацетонитрил и диметилформамид, имеющие низкую вязкость, характеризуются низкими диэлектрическими постоянными. Максимальная проводимость полностью ионизированных солей во всех семи растворителях достигается при концентрации приблизительно 1 М и составляет примерно 10^{-2} Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$, что сравнимо по величине с соответствующими данными для водных растворов солей с концентрацией 0,5—1 М [202]. Для электроаналитических или других методов, которые зависят от установления стабильного, однородного диффузионного профиля, желательны растворители с высокой вязкостью (пропиленкарбонат, ДМСО, формамид).

Все приведенные в табл. 1 растворители термически нестабильны и, за исключением ацетонитрила (т. к. 81,7 °С при 1 атм), обладают высокими температурами кипения. Для предотвращения разложения растворителя необходимо перегонять их при пониженном давлении. Многие из указанных растворителей чувствительны к присутствию кислот и оснований и реагируют с водой при повышенных температурах. Независимо от выбранного метода очистки процесс очистки следует проводить в условиях, исключающих разложение растворителя. Это условие не всегда выполняется. Так, в одной работе [302], связанной с измерениями в формамиде, сообщается, что попытки очистить этот растворитель вакуумной перегонкой привели к увеличению содержания

Таблица 1

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЕЙ

(литература дана в квадратных скобках)

Растворитель	Структура	Температура кипения при 1 атм, °C	Типичные условия перегонки	Температура плавления, °C	Диэлектрическая постоянная при 25 °C	Плотность при 25 °C, г/мл	Вязкость при 25 °C, сП
Ацетонитрил	$CH_3—C≡N$	81,7 [325]	82 °C при 1 атм [325]	—42 [240]	38 [240]	0,783 [189]	0,345 [240]
Пропиленкарбонат	$CH_3—CH—CH_2$ (—O—C(=O)—O—, цикл)	241,7 [16[	75 °C при 1 мм рт. ст. [201]	—49,2 [16]	64,4; 65,0 [179, 340]	1,198 [179]	2,530 [179]
4-Бутиролактон	$CH_2—CH_2$, O, CH_2, C=O (цикл)	204 [296]	90 °C при 17 мм рт. ст. [2]	—43,5 [296]	39,1; 41,76 [179, 340]	1,1254]296]	1,751 [179]
Диметилсульфоксид	$CH_3—S(=O)—CH_3$	189 [389]	80 °C при 5 мм рт. ст. [414]	18,58 [414]	46,4; 46,5 [261, 340]	1,0946 [80]	2,003 [95]
Формамид	$NH_2—C(=O)—H$	210 (разлож.) [189]	55 °C при 0,5 мм рт. ст. [122]	2,55 [189]	109,5 [251]	1,129 [189]	3,30 [412]
N-Метилформамид	$(CH_3)(H)N—C(=O)—H$	111,2 [192]	51 °C при 1 мм рт. ст. [186]	—3,0 [186]	182,4 [252]	0,9976 [252]	1,65 [150]
N, N-Диметилформамид	$(CH_3)_2N—C(=O)—H$	153 [121]	55 °C при 20 мм рт. ст. [121]	—61 [121]	36,71; 37,4 [252, 340]	0,9445 [121]	0,802 [121]

воды и проводимости растворителя и поэтому использовался неочищенный растворитель. Некоторые авторы [198, 240, 448] рекомендуют проводить очистку ацетонитрила повторной перегонкой с пятиокисью фосфора, однако другие авторы отмечают, что вследствие реакции с водой в ацетонитриле образуется «нереакционноспособная масса метафосфорной кислоты» [39] и что «главный недостаток повторной перегонки ацетонитрила с пятиокисью фосфора состоит в том, что обычно происходит полимеризация растворителя. При образовании оранжевого геля выход при однократной перегонке может упасть до 50%, а качество продукта трудно предсказать; так, содержание воды может возрасти, может появиться и уксусная кислота. В этих случаях необходимо перегонять продукт повторно» [83].

Многие из этих растворителей гидролизуются в присутствии воды. Так, ацетонитрил гидролизуется с образованием ацетамида, ацетата аммония и аммиака [238]. Независимо от присутствия воды пропиленкарбонат разлагается даже при температурах ниже 150 °С на двуокись углерода, окись пропилена и пропиленгликоль. Длительное кипячение с обратным холодильником диметилформамида, содержащего несколько процентов воды, приводит к разложению растворителя на диметиламин и муравьиную кислоту [121], однако скорость процесса настолько мала, что гидролиз не наблюдается ниже 50 °С. Имеет место также фотолитическое расщепление на диметиламин и формальдегид [327]. Аналогично формамид гидролизуется до формиата аммония. Гидролиз формамида и диметилформамида катализируется кислотами и основаниями, причем реакция носит автокаталитический характер, так как продуктами являются сами кислоты (муравьиная кислота) или основания (аммиак или диметиламин) [121]. Диметилсульфоксид подвергается катализируемому кислотами разложению на метилмеркаптан и *бис*-(метилтио)метан [13]. Щелочной гидролиз пропиленкарбоната протекает с высокой скоростью при комнатной температуре [377].

Количество воды в различных партиях растворителя реактивной чистоты может изменяться в широких пределах, но, как правило, оно колеблется в пределах 0,1—0,2%. Разные растворители содержат различные органические примеси, которые образуются обычно в результате гидролиза или термического разложения растворителя; они могут также попадать из исходных материалов, служивших сырьем для получения растворителя. Многие из обычных примесей не идентифицированы. Здесь будут суммированы известные литературные данные о естественных примесях в некоторых растворителях.

Диметилсульфоксид высокой коммерческой чистоты содержит очень мало примесей (за исключением воды). Например, фоновые токи, измеренные в ДМСО реактивной чистоты, в 20 раз

ниже соответствующих токов, полученных в ацетонитриле сравнимой чистоты, который подвергался дальнейшей очистке путем перегонки с P_2O_5 и CaH_2 [372]. В ДМСО реактивной чистоты методом газовой хроматографии не удалось обнаружить летучих примесей (за исключением воды), концентрация которых превышала бы $1 \cdot 10^{-3}$% [87]. В этом случае, когда присутствуют органические примеси, наиболее вероятно, что в основном они являются продуктами разложения: метилмеркаптан (т. к. 7,6 °С), диметилсульфид (т. к. 38 °С), *бис*-(метилтио)метан и диметилсульфон (т. к. 238 °С), которые легко отделить от ДМСО (т. к. 189 °С) перегонкой.

Очистить ацетонитрил до той степени, которая необходима для электрохимических [83, 149, 325] или спектрофотометрических [325] исследований, чрезвычайно трудно, так как температура кипения ряда его примесей близка к температуре кипения самого растворителя. В ацетонитриле могут присутствовать как продукты его гидролиза и разложения—вода, аммиак, ацетамид (т. к. 222 °С), ацетат аммония и уксусная кислота (т. к. 118 °С),— так и метилизоцианид (т. к. 59,6 °С), акрилонитрил (т. к. 78—79 °С) [83] и 0,1—0,5% ароматических углеводородов. Последние поглощают ультрафиолетовое излучение в области 260—280 нм и окисляются на платиновом электроде [325].

Коммерческий пропиленкарбонат содержит более семи примесей, большинство которых уже идентифицировано [200, 201, 206, 211]. Обычно образцы содержат около 0,1% воды, 0,15% пропиленгликоля, 0,05% окиси пропилена и 0,02% компонентов с более высокой температурой кипения, а также переменные количества двуокиси углерода и других микропримесей с концентрацией ниже 0,01%. Вода, гликоли и окись пропилена являются электроактивными соединениями.

4-Бутиролактон, как правило, содержит 0,05—0,2% воды [2], две основные примеси в количествах приблизительно до 0,1% и по меньшей мере еще две другие примеси с общей концентрацией меньше 0,02%. Все примеси определены методом газовой хроматографии [332]. С помощью фракционной перегонки при давлении 10 мм рт. ст. концентрацию указанных примесей можно снизить до $3 \cdot 10^{-3}$%.

Коммерческий формамид содержит воду и продукты гидролиза: муравьиную кислоту и формиат аммония. Растворитель можно очистить перегонкой, однако добавление кислых или щелочных реагентов в дистилляционную колбу, по-видимому, промотирует его разложение. При перегонке с CaO получается продукт, содержащий больше электроактивных примесей (возможно, муравьиную кислоту), чем в случае фракционной перегонки без CaO [339].

Диметилформамид обычно содержит воду и продукты гидролиза: диметиламин и муравьиную кислоту. Коммерческий ДМФ, как правило, содержит менее 0,15% воды, менее 0,005% остающихся после испарения примесей (вероятно, солей алкиламмония) и имеет щелочность менее 0,01% (выраженную через диметиламин) [14]. Диметилформамид, высушенный и перегнанный над молекулярными ситами, содержит менее 0,005% воды, менее 0,01% диметиламина и менее 0,05% других летучих примесей, определенных с помощью газовой хроматографии. Наиболее низкие значения электропроводности для ДМФ получаются при простой осушке на молекулярных ситах и последующей фракционной перегонке растворителя [52].

Методы определения и удаления указанных примесей детально описаны в разд. VIII и IX.

В. *Дополнительная литература*

В дополнение к опубликованному в 1961 г. обзору Хиллза [188] полезно ознакомиться с родственной литературой по общей химии и электрохимии в неводных средах. Впервые данные по электрохимии в неводных растворах были обобщены в 1958 г. [144]. Позже были опубликованы обзор по электродным потенциалам [424], несколько обзоров по полярографии [136, 237, 428] и обзор по электрохимическим реакциям углеводородов, в частности в апротонных растворителях [342]. Можно указать еще на два обзора [165, 283] и две книги [3, 284], посвященные электродным реакциям в неводных растворителях. Обзор по электрическому двойному слою в неводных растворителях помещен в данном сборнике (см. статью Пейна).

Электрохимия специфических растворителей рассматривается в ряде обзоров более узкого направления. Обзоры по электрохимии в ацетонитриле появляются ежегодно [39, 101, 148, 158]. Имеются обзоры по диметилформамиду и родственным амидам [438, 440]. ДМСО пользовался небольшой известностью, когда были впервые обнаружены его фармацевтические свойства, однако опасность, связанная с работой с ним, несколько понизила интерес к нему как электрохимическому растворителю. В течение последних лет были опубликованы обзоры по общей химии [290] и электрохимии [60] в ДМСО и родственных серосодержащих соединениях [115, 183, 215, 308]. Среди циклических эфиров наибольшее количество работ было выполнено в пропиленкарбонате [145—147, 179, 203, 285], хотя до последнего времени этому растворителю в основном уделяли внимание исследователи химических источников тока.

Много интересной предварительной информации о возможных системах электродов сравнения было получено при реализации

программы разработки химических источников тока. Соответствующие данные обобщены в работах [45, 46, 202, 204, 205]. Полученная информация слишком фрагментарна, поэтому ее детальное рассмотрение в данном обзоре нецелесообразно. Однако часть информации, по-видимому, полезна. С этой точки зрения особый интерес вызывают две серии публикации.

Циклические вольтамперограммы почти до тысячи электродных систем были получены в растворах ацетонитрила, бутиролактона, диметилформамида и пропиленкарбоната. Анионами служили ионы хлора, перхлората или фтора, а среди исследованных металлов были Ag, Cu, Ni, Co, Zn, Cd, In, Mo, Fe, V, Cr и Mn [394—400].

Еще более широкие эксперименты проводились в ацетонитриле, диметилцианамиде, нитрозодиметиламине, пропиленкарбонате, ацетоне, диметилформамиде и тетраметилкарбамиде. Цель этих опытов — исследование стабильности активных металлических анодов (Li, Mg, Ca) в растворах различных солей и определение максимальных скоростей, с которыми они разряжаются. Рассмотренные катодные системы включали CuF_2, MnO_2, CoF_3 и AgO. Краткое изложение результатов этих исследований приведено в отчете [124]. Для подробного ознакомления можно рекомендовать квартальные отчеты [123, 125—134]. Некоторые работы будут рассмотрены в ходе дальнейшего изложения.

Электрохимические исследования выполнялись и во многих растворителях, не обсуждаемых здесь. Например, в качестве возможных растворителей для электролитов внимание исследователей привлекали нитрометан [441], фтористый нитрозил [434] и фтористые галогениды [433]. Использовалось множество растворителей с низкими диэлектрическими постоянными, особенно при изучении органических и металлоорганических соединений, обладающих наибольшей растворимостью в этих растворителях. К ним относятся: ацетон, диэтиловый эфир, 1,2-диметоксиэтан (глим) [113, 190, 376, 410], *бис*-(2-метоксиэтил)эфир (диглим) [321, 436], хлористый метилен [25, 27, 196, 343, 348, 373, 403], тетрагидрофуран [175], нитробензол [278, 286], этилендиамин [226, 275, 379, 380, 386] и пиридин [78, 107, 135, 301, 358, 419, 420, 435]. Природа частиц в растворителях с низкой диэлектрической постоянной значительно усложнена вследствие образования ионных пар, поэтому эти среды остаются за пределами настоящего обзора, охватывающего лишь растворители с высокими диэлектрическими постоянными, в которых соли, как правило, полностью диссоциированы.

Несмотря на появление обзора [173] по электродным процессам в расплавах солей, автор включил в рассмотрение некоторые работы по расплавам органических солей, выполненные, например, в галогенидах пиридиния [444, 445], хлористом диметилам-

монии [180, 227—232], бензоате тетрагексиламмония [426] и других тетраалкиламмониевых солях, которые находятся в жидком состоянии при комнатной температуре [170]. Автор исключил из обзора жидкий аммиак, так как он уже обсуждался раньше [197, 216, 247]. Не рассматриваются также гидразин, серная кислота, фтористоводородная кислота, органические кислоты и различные фосфористые и интергалогенидные соединения, которые были использованы при исследовании координационных явлений [298]. Хотя спирты и частично водная среда не рассматриваются, автор приводит несколько ссылок на работы в этих средах для сравнения с апротонными растворителями.

Общие сведения по химии неводных растворителей приведены в монографиях Веддингтона [442] и Лаговского [246]. В ФРГ появился исчерпывающий обзор, задуманный еще покойным Яндером и продолженный Шпандау и Аддисоном [197]. Сведения по общей химии апротонных растворителей можно найти в нескольких работах [21, 116, 331—334, 432]. Принципы кислотно-основных явлений в амфипротонных средах были изящно изложены Бейтсом [29]. Аналитические методы, основанные на титровании с использованием неводных растворителей, обобщались неоднократно [178, 191, 421].

II. ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Водородный электрод — наиболее важный электрод сравнения в водных растворах, поэтому прилагались большие усилия для его применения во многих неводных системах. В одних случаях эти усилия увенчались успехом, но в других случаях разные авторы сообщают противоречивые данные; это наводит на мысль, что процессы каталитического восстановления растворителей водородом в присутствии платиновой черни могут играть важную роль.

Хотя Плесков [350] и сообщил об измерении электродных потенциалов в ацетонитриле по отношению к обратимому водородному электроду, другие исследователи [199, 423] нашли, что водородный электрод быстро отравляется в ацетонитриле, и установили, что электродный потенциал недостаточно стабилен и воспроизводим для равновесных систем [188]. Дезбарр [111] отнес невоспроизводимость кривых потенциал — ток за счет воды, которая остается на электроде при его платинировании в водных растворах. Он предложил платинировать электроды в полностью безводных ацетонитрильных средах (H_6PtCl_6, ацетат свинца, Et_4NClO_4 и $HClO_4$). К сожалению, полученные осадки не обладают высокой адгезией, к тому же Дезбарр не привел каких-либо количественных данных по воспроизводимости потенциала электрода. Однако с помощью кривых потенциал — ток для пиридин-

пиридиниевого буфера в ацетонитриле он выявил, что поляризационное сопротивление водородного электрода было очень низким. Папон и Жак [330] использовали электрод из платинированной платины в смесях ацетонитрил — вода. Учитывая, что полученные ими потенциалы электрода приведены с точностью до 10 мВ, воспроизводимость этих измерений была невысокой.

С другой стороны, Кольтгофф и Томас [243], применяя платиновый электрод, платинированный в водном растворе буфера Et_4NHSO_4 — H_2SO_4 — ацетонитрил, измерили потенциал цепи



$$Ag/AgNO_3\,(0{,}01M)//H_2SO_4,\quad Et_4NHSO_4/H_2/Pt$$

с точностью выше ± 1 мВ. Предварительные данные для стандартных потенциалов, определенных из уравнения

$$E^{0'} = E - 0{,}0591\,\lg\frac{[H^+]\,\gamma_\pm}{(P_{H_2})^{1/2}},$$

представлены на рис. 1. Там же показана экстраполяция на нулевое значение ионной силы. Коэффициенты активности и концентрации ионов водорода рассчитывались из известных констант диссоциации [238] серной кислоты с использованием теории

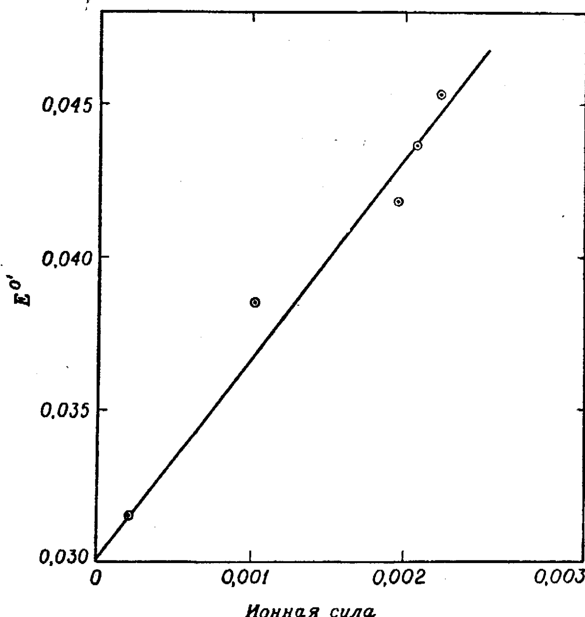


Рис. 1. Предварительные данные для стандартных потенциалов цепи $Ag/AgNO_3(0{,}01M)//H_2SO_4$, $Et_4NHSO_4/H_2/Pt$ в ацетонитриле. Экстраполяция на нулевое значение ионной силы [243].

Дебая — Хюккеля. Поскольку число переноса ионов Ag^+ в 0,01 М растворе $AgNO_3$ составляет 0,499 [447], следует ожидать, что вклад диффузионных потенциалов (для разбавленных растворов в правой части системы) в экстраполированное значение потенциала очень мал. В действительности основное изменение величины $E^{0\prime}$, очевидно, обусловлено диффузионным потенциалом.

Экстраполированное значение $E^{0\prime}$ составляет 0,030 В; это приводит (при допущении, что активность ионов Ag^+ в 0,01 М растворе $AgNO_3$ равна 0,01) к разности (0,088 В) стандартных потенциалов между электродами Ag/Ag^+ и H_2/H^+ (положительный Ag-электрод) [237]. При введении поправки на образование ионных пар и значения коэффициентов активности (стр. 269) эта разность достигает 0,100 В (разность между стандартными потенциалами этих же электродов в воде составляет 0,799 В). Ошибочно предположив, что HCl полностью диссоциирована в ацетонитриле, Плесков [350] получил значение 0,23 В для разности между стандартными потенциалами серебряного и водородного электродов в ацетонитриле. Согласно Кольтгоффу [237], одним из источников ошибки в измерениях Плескова может служить потеря HCl путем улетучивания при продувке ацетонитрильного раствора газообразным водородом. Однако это не единственный источник ошибки, так как Папон и Жак [330] также измерили разность потенциалов между серебряным (в 0,01 М растворе $AgNO_3$) и водородным (в $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ М растворе $HClO_4$ в ацетонитриле) электродами и, допустив, что коэффициент активности равен единице, а электролиты полностью диссоциированы, получили разность 0,23 В между стандартными потенциалами водородного и серебряного электродов (ацетонитрил содержал 0,04 М H_2O). При увеличении содержания воды в смесях с ацетонитрилом эта разность возрастает и достигает 0,80 В в чистых водных растворах. Поскольку возражения Кольтгоффа (улетучивание HCl или неполная диссоциация *) не применимы к измерениям Папона и Жака, проблему нельзя считать решенной.

В этой связи следует отметить, что Кольтгофф упоминает о нестабильности кислого бисульфат-сульфатного буфера [243]. Потенциал использованного им электрода в этой системе возрастал на 12 мВ при выдерживании в течение 18 ч, однако измерения автора проводились со свежеприготовленными буферами. Нестабильность растворов сильных кислот в ацетонитриле в течение определенного времени известна [238], а Папон и Жак не указали сроков хранения использованных ими растворов $HClO_4$.

Электроды из платинированной платины, по-видимому, вызывают разложение растворителя в растворах ДМСО за счет каталитического его восстановления. Попытки [242, 365] измерить

* $HClO_4$ полностью диссоциирован в ацетонитриле [84, 85].

э. д. с. между электродами из платинированной платины и хлоросеребряным электродом сравнения в разбавленных растворах HCl—ДМСО оказались неудачными: не удалось получить стабильные результаты, а в одном случае, после продолжительного насыщения водородом, раствор пожелтел, что указывает на протекание какой-то реакции между водородом и ДМСО на поверхности платины. Вероятно, эта нестабильность не вызвана процедурой платинирования; более вероятно, что соединения серы, образующиеся вследствие восстановления ДМСО, отравляют каталитическую активность платиновой черни [365]. Катодный предел в растворах ДМСО при использовании полированного платинового электрода может определяться восстановлением катиона (Na^+, Li^+, K^+, Et_4N^+) фонового электролита, а не разложением растворителя [94], однако это не доказано экспериментально.

С другой стороны, формамид не разлагается платиновой чернью, поэтому водородный электрод может быть использован для точных измерений э. д. с. в этом растворителе. Павлопулос и Штрелов [338] измерили потенциалы цепи


$Cd/CdCl_2$ (нас.)/HCl, формамид /H_2/Pt

с точностью ±1 мВ и получили значение стандартного потенциала цепи (после экстраполяции на нулевое значение ионной силы) равным 0,617±0,004 В. Мандель и Декроли [281, 282] измерили потенциал цепи


Ag/AgCl (нас.)/HCl, формамид/H_2/Pt

при различных температурах. Эти данные собраны в табл. 2.

В небуферированных растворах HCl, применяемых при определении стандартного потенциала, отмечалась некоторая нестабильность результатов измерений (±2 мВ, что, по-видимому, вызвано улетучиванием HCl из раствора), однако воспроизводимость данных по константам диссоциации, полученных при использовании этой же цепи в растворах карбоновых кислот в формамиде, была выше 1 мВ [282].

Для определения коэффициентов активности HCl в формамидных растворах в области температур от 25 до 55 °С Агаруал и Найак [4, 5] использовали водородно-хлоросеребряную цепь.

Таблица 2

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОДА Ag/AgCl ОТНОСИТЕЛЬНО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА В ФОРМАМИДЕ

Температура, °С	15	20	25	30	35	40	45	50	55
E^0, В [282]	0,208	0,207	0,204	0,198	0,191	0,181	0,172		
E^0, В [5]			0,1986	0,1937	0,1888	0,1853	0,1801	0,1753	0,1715

Авторы наблюдали линейное возрастание потенциала цепи во времени (при 25 °С примерно 10 мВ/ч), вызванное улетучиванием HCl при продувке раствора газообразным водородом. Они экстраполировали данные, полученные в течение 2 или 3 ч, на время начала продувки раствора водородом. Их данные по стандартным потенциалам цепи сравнимы с соответствующими данными Манделя и Декроли (табл. 2).

Результаты де Росси [110] по э. д. с. цепи $Cd/CdCl_2$ — Ag/AgCl будут обсуждаться позже (стр. 259), однако следует отметить, что в соответствии с данными Агаруала и Найака (0,1986 В) они дают для стандартного потенциала водородно-хлоросеребряной цепи значение 0,198 В при 25 °С.

Доусон и сотр. [106] провели очень точные измерения э. д.с. водородно-хлоросеребряной цепи в N-метилацетамиде при 40 °С. Водородным электродом служила платинированная в водном растворе платиновая фольга, которая перед использованием выдерживалась в N-метилацетамиде. Они проводили измерения после того, как потенциал электрода достигал стационарного значения, т. е. спустя 10—12 ч после начала продувки водородом или же повышения концентрации HCl. Состав раствора определялся при его приготовлении весовым методом. Хотя давление паров HCl над раствором неизвестно, по-видимому, улетучивание HCl в токе водорода должно приводить к завышенным стационарным величинам э. д. с.; данные приводятся с точностью 0,01 мВ, а значение стандартного потенциала электрода при 40 °С дается равным $0{,}2057 \pm 0{,}0003$ В. Очевидно, водородный электрод вполне стабилен и обратим в N-метилацетамиде.

Диссоциация HCl в безводном ацетоне изучалась с помощью водородно-хлоросеребряного электрода [137], при этом воспроизводимость потенциалов составляла $\pm 0{,}1$ мВ; однако из-за неопределенности в значении константы равновесия для диссоциации HCl полученные значения стандартных потенциалов гораздо менее точны и равны приблизительно 0,53 В.

Водородный электрод сравнения использовался и в других растворителях. Без подробного описания сообщалось [90] об успешном применении водородного электрода сравнения в пропиленкарбонате. Хотя в пиридине водородный электрод нестабилен [174, 457], но и в этом растворителе он использовался при потенциометрических измерениях. В этилендиамине с применением водородного электрода проводилось кислотно-основное титрование [309]. В ДМФ, содержащем 0,01% воды, водородный электрод сравнения использовался для установления шкалы кислотности [431]. Было показано также, что водородный электрод служит индикатором pH кислотно-основных пар в растворах тетрагидрофурана [344]. Путем измерения потенциала цепи

$$Hg/Hg_2Cl_2, \text{ насыщ в ТМГ//НА в ТМГ}/H_2/Pt$$

определялись константы диссоциации ряда соединений в 1,1,3,3-тетраметилгуанидине (ТМГ) [69].

Водородные электроды готовились платинированием платиновой проволоки в водных растворах и насыщением платины водородом при катодной поляризации в водной серной кислоте. Разность потенциалов между свежеприготовленным и старым электродами составляла ± 0,5 мВ, а воспроизводимость потенциала электрода в целом была выше ± 1 мВ.

Установлено, что водородный электрод стабилен и обратим в расплавленном хлориде диметиламмония [227]. Электрод использовался как в качестве «точки отсчета» при установлении шкалы потенциалов [228—230], так и для определения константы автопротолиза растворителя.

III. СТЕКЛЯННЫЙ ЭЛЕКТРОД

Стеклянные электроды широко используются в качестве индикаторных систем при кислотно-основном титровании в неводных растворителях, особенно в ледяной уксусной кислоте. В обзорах, обобщающих работы, которые выполнены вплоть до 1959 г. [188, 421], рассматривался лишь один апротонный растворитель с высокой диэлектрической постоянной — ацетонитрил.

Ранние работы, в которых делались попытки установить различие между отдельными кислотами и основаниями, проводились с использованием смешанных растворителей. Амины в ацетонитриле титровались раствором $HClO_4$ в ледяной уксусной кислоте или в диоксане [153]. Неорганические соли в ацетонитриле титровались раствором морфолина в ацетонитриле [99]. Кодеинфосфат или соли других органических оснований в смеси хлороформ — фенол — ацетонитрил титровались раствором хлорной кислоты в диоксане [74, 346]. Кулонометрическое титрование органических оснований в ацетонитриле проводилось электролитически генерированными ионами водорода [177, 425]. Предпринимались попытки эмпирически установить шкалу кислотности путем потенциометрического титрования сильных кислот и сильных оснований в 10 растворителях, включая ацетонитрил и диметилформамид [184]. При титровании слабых кислот и оснований в ацетонитриле наблюдалась хорошая воспроизводимость данных [374].

В более поздних работах при титровании ароматических сульфоновых кислот в 14 растворителях, включая ДМСО, ацетонитрил и ДМФ [451], в качестве индикатора с успехом использовался стеклянный электрод, а ацидометрическое определение замещенных аммониевых ионов в ДМСО проводилось со стеклянным индикаторным электродом и метилатом калия или гидроокисью тетрабутиламмония в качестве титранта [28].

Используя стеклянный электрод в паре с хлоросеребряным электродом сравнения, стандартизированного 0,0441 *М* раствором HCl, и принимая для нернстовского наклона значение 59,1 мВ на единицу pH, Кольтгофф и Редди [242, 365] построили потенциометрическую шкалу pH в ДМСО; при этом не учитывался тот факт, что в более разбавленных растворах HCl соответствующее значение наклона составляет примерно 70 мВ. Указанная система была использована для измерения pH 0,01 *М* раствора пикриновой кислоты. Полученное значение (1,88) находится в согласии со значением pH, определенным из кондуктометрических данных, что свидетельствует о полной диссоциации пикриновой кислоты в ДМСО. Для салициловой и бензойной кислот и для бисульфат-ионов согласие между значениями pK_a, полученными из потенциометрических и спектрофотометрических данных, было в пределах 0,3 единицы. При оценке константы автопротолиза ДМСО ($5 \cdot 10^{-18}$) использовались константа ионизации Bu_2NH, рассчитанная из данных по электропроводности, и константа ионизации $Bu_2NH_2^+$, определенная с помощью стеклянного электрода.

Позднее Кольтгофф и сотр. [239], работая с растворами в ДМСО, провели калибровку обычного стеклянного электрода в смесях нитрофенолов и их тетраэтиламмониевых солей. В интервале pH от 2 до 5 потенциал электрода смещался на 59,1 мВ при изменении pH на единицу. Было подтверждено, что при концентрациях порядка 0,1 *М* пикриновая кислота полностью диссоциирована. Были определены константы диссоциации ряда незаряженных и одновалентных кислот и некоторых сульфонфталинов. Ранее найденное для бензойной кислоты стандартное значение pK_a, равное 10,0 [79], оказалось ошибочным; вычислено более точное значение, составляющее 11,0.

Используя измерения с помощью стеклянного электрода в пикратном и 1,3-дифенилгуанидинном буферах в сочетании с данными по константам диссоциации незаряженных частиц, полученными из кондуктометрических и спектрофотометрических измерений, удалось определить константу автопротолиза ацетонитрила ($3 \cdot 10^{-27}$). Нернстовский наклон (зависимость *E* от pH, которая рассчитывалась из известных констант диссоциации буферных растворов) колебался между 59 и 63 мВ, однако более высокие значения наклонов (как и в рассмотренном выше случае ДМСО) могли быть обусловлены изменениями диффузионного потенциала солевого моста [86].

Потенциометрические определения констант ассоциации кислот и оснований в ДМФ проводились с использованием обычного стеклянного электрода. Соответствующий наклон на единицу pH составлял 60 мВ. В качестве титрантов применялись изопропилоксид лития и хлорная кислота. Было найдено, что многие

кислоты и основания находятся в ассоциированном состоянии, однако пиридин, трифторуксусная и салициловая кислоты полностью диссоциированы в этом растворителе [109]. Стеклянный электрод использовался для определения константы диссоциации уксусной кислоты в смеси ДМСО с водой [307].

Для достижения равновесия в апротонных растворителях стеклянному электроду требуется значительное время. В ДМСО для установления равновесия необходимо 45 мин [365], в ацетонитриле — 5—30 мин [86]. При испытании стеклянного электрода в ацетонитриле в течение нескольких месяцев не было обнаружено существенных изменений. Таким образом, стеклянный электрод, даже если заполняющий его раствор содержит водный буфер, а его работа обусловливается, по-видимому, обменом гидратированными ионами водорода, ведет себя обратимо по отношению к активности ионов водорода в безводном ДМСО, ДМФ и ацетонитриле с точностью до нескольких милливольт.

В ряде поздних работ в дополнение к обычным стеклянным электродам, заполненным водным раствором, использовались модифицированные стеклянные электроды с внутренними неводными растворами. Было найдено, что потенциал стеклянного электрода, заполненного растворами в ДМФ, изменяется на 59 мВ при изменении pH на единицу как в хлорной кислоте, так и в буферах, приготовленных из салицилата натрия и салициловой кислоты или 2,6-дихлор-4-нитрофенола и его тетрабутиламмониевой или натриевой соли. Диффузионный потенциал солевого моста (0,01 M раствор перхлората тетрабутиламмония в ДМФ), очевидно, зависит от природы и концентрации катиона в растворе. Для учета этого эффекта вводится специальная поправка [217].

Ритчи с сотрудниками с успехом применял стеклянный электрод с неводными внутренними растворами при работе с ДМФ [370] и ДМСО [371]. Для использования в ДМФ стеклянный электрод Бекмана травился во фтористом аммонии, а его внутренний раствор заменялся раствором 0,001 M $AgClO_4$, пикриновой кислоты и перхлората тетраэтиламмония в ДМФ. В разбавленных растворах пикриновой кислоты электрод характеризовался теоретическим значением наклона 59,1 мВ (рис. 2), а потенциометрические измерения константы ионизации *м*-нитрофеноксида путем титрования пикриновой кислотой показали лишь случайные отклонения от теоретической кривой для монопротонного кислотно-основного титрования. Воспроизводимость и отклонение от теоретического значения наклона были лучше $\pm 0,2$ мВ. Найдено, что в растворах в ДМСО [371] коммерческий электрод с внутренним водным раствором медленно приходит в равновесие и что замена внутреннего раствора на раствор 0,02 M $AgClO_4$ и 0,006 M *п*-толуолсульфокислоты в ДМСО приводит к значитель-

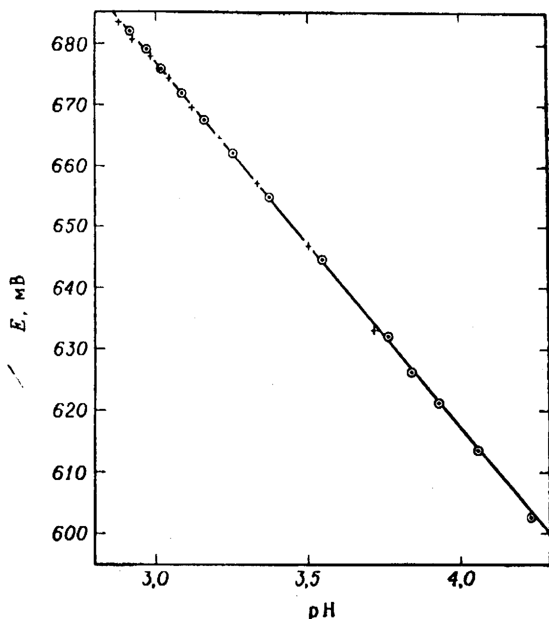


Рис. 2. Калибровка стеклянного электрода, заполненного раствором ДМФ, с использованием пикриновой кислоты [370].

Результаты двух раздельных титрований совпадают с точностью до ± 0,2 мВ. Прямая имеет теоретический наклон 59,1 мВ.

ному улучшению этой характеристики. Такой электрод ведет себя обратимо в отношении активности ионов водорода в интервале 25 единиц pH. Для получения стабильных данных при pH > 10 необходимое время составляет приблизительно 15 мин. Калибровка проводилась с *n*-толуолсульфокислотой. Отклонения от нернстовской зависимости в интервале концентраций 10^{-2}—10^{-4} М составляли менее 1 мВ. Константы кислотности большого числа углеводородных кислот определялись потенциометрическим методом.

Для использования в ДМСО стеклянные электроды также заполнялись раствором 0,04 М *трис*-(метилол)метиламина, 0,02 М уксусной кислоты и 0,44 М LiCl и насыщались солью AgCl с внутренним электродом сравнения Ag/AgCl. Вместо хлористого лития можно применять хлористый гуанидиний [289].

Весьма удивительно, что замена внутреннего водного раствора коммерческого стеклянного электрода на *трижды перегнанную ртуть* дает электрод, обладающий такими же свойствами, которые характерны для описанного выше электрода с внутренним раствором на основе ДМСО [371]. Ясно, что внутренняя система этого электрода не является обратимым полуэлементом, однако какие-либо объяснения причин обратимого поведения системы не приводятся. Возможно, что количество кислорода в ртути достаточно для обеспечения работы пары $Hg/HgO/H_2O$, H^+ при малых токах, необходимых для измерения pH.